

大学化学 I

反应速率的影响因素

❖ 影响化学反应速率的因素：

内因：主要源于物质的结构

外因：浓度、温度、催化剂等

2.3.1 浓度与化学反应速率的关系

质量作用定律

对于基元反应，在一定温度下，其反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比。



$$V = K C_A^a C_B^b$$

(1) k 为速率常数,其取值取决于反应物的本性、反应温度和催化剂等,与反应物的浓度或分压无关。

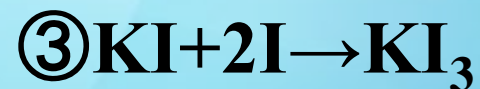
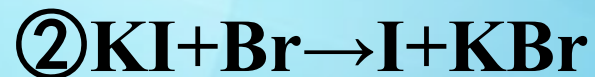
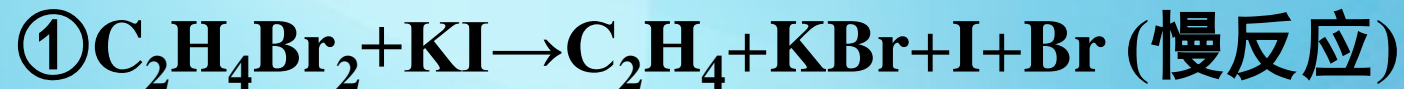
(2) 当反应物的浓度均为 1mol/L 时, v 和 k 在数值上相等,所以 k 又称为反应比速。在同一温度下,用 k 的大小比较不同反应的速率大小。

(3) 只有基元反应,才能直接根据方程式写出其速率方程式。

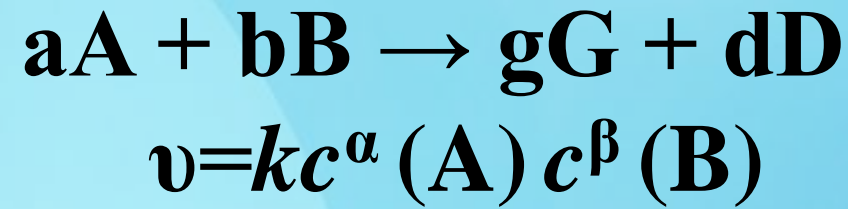
复合反应速率方程：



为什么？实际上反应分三步进行：



复杂反应的速率方程中，不能由方程式写出，
要由实验确定



式中，各浓度项上的指数 α 、 β 称为反应的分级数，分别反映了反应物A、B的浓度对反应速率的影响程度。

$\alpha + \beta = n$, 称为反应总级数。

一级反应

反应速率与反应物浓度的关系

某一级反应为 $A = P$,

速率方程为 $v = kc_A$ 。

根据反应速率的定义得

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

设 $t = 0$ 时，反应物 A 的浓度为 c_0

t 时刻时，反应物 A 的浓度为 c

对上式进行积分

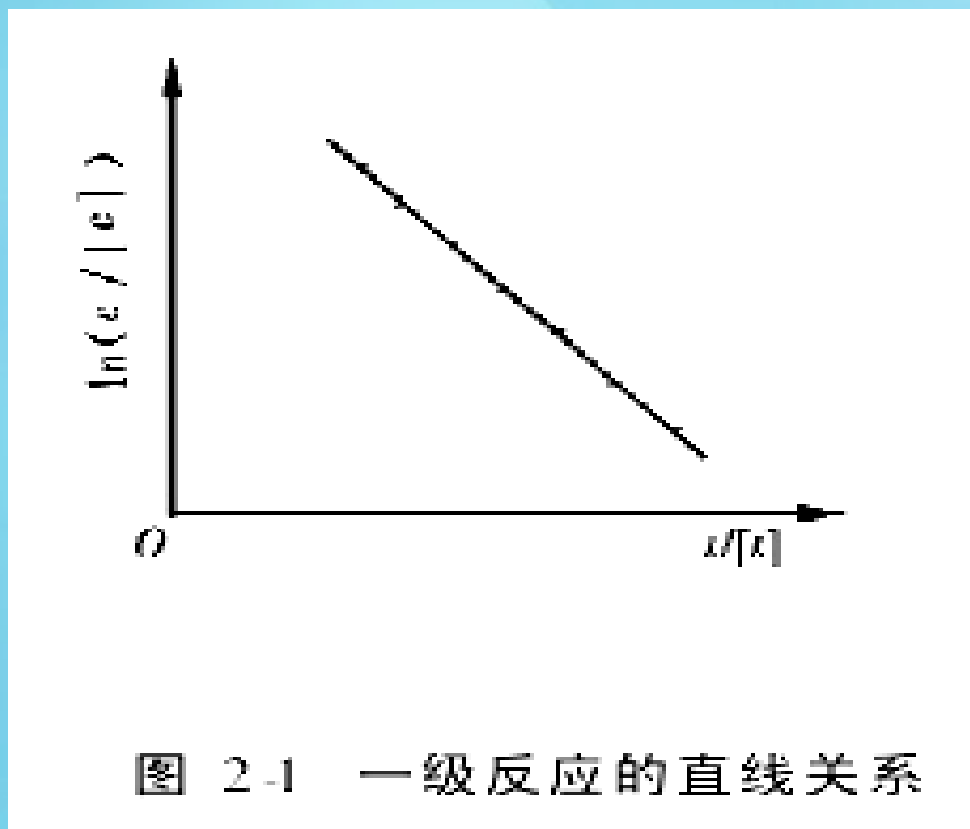
$$-\int_{c_0}^c \frac{dc_A}{c_A} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

$$\ln(c/[c]) = -kt + \ln(c_0/[c])$$

一级反应的特点：

(1) 一级反应的反应物浓度的自然对数与时间 t 呈直线关系



$$\ln(c/[c]) = -kt + \ln(c_0/[c])$$

一级反应的特点

(2) 反应物消耗一半所用的时间（半衰期 $t_{1/2}$ ）与反应物浓度无关，而与速率常数成正比

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

温度对反应速率的影响

- ❖ 大多数反应，随着反应温度升高，反应速率增大；
- ❖ 经验范特霍夫规则：反应温度升高10K，反应速率或反应速率常数一般增大2~4倍

$$\frac{v_{(T+10K)}}{v_T} = \frac{k_{(T+10K)}}{k_T} = 2 \sim 4$$

❖ 1898年瑞典科学家阿伦尼乌斯通过大量的实验，总结了化学反应速率常数 (k) 与温度之间的定量关系



Svante August Arrhenius

❖ 阿仑尼乌斯公式 Arrhenius Equation

$$❖ k = A e^{-E_a/RT}$$

$$❖ \ln (k/[k]) = -E_a/RT + \ln (A/[A])$$

阿伦尼乌斯公式对数形式

k —反应速率常数

E_a —活化能，单位：kJ/mol

R —摩尔气体常数(8.315J/mol/K)

T —热力学温度

A —指前因子，单位与 k 的单位相同。

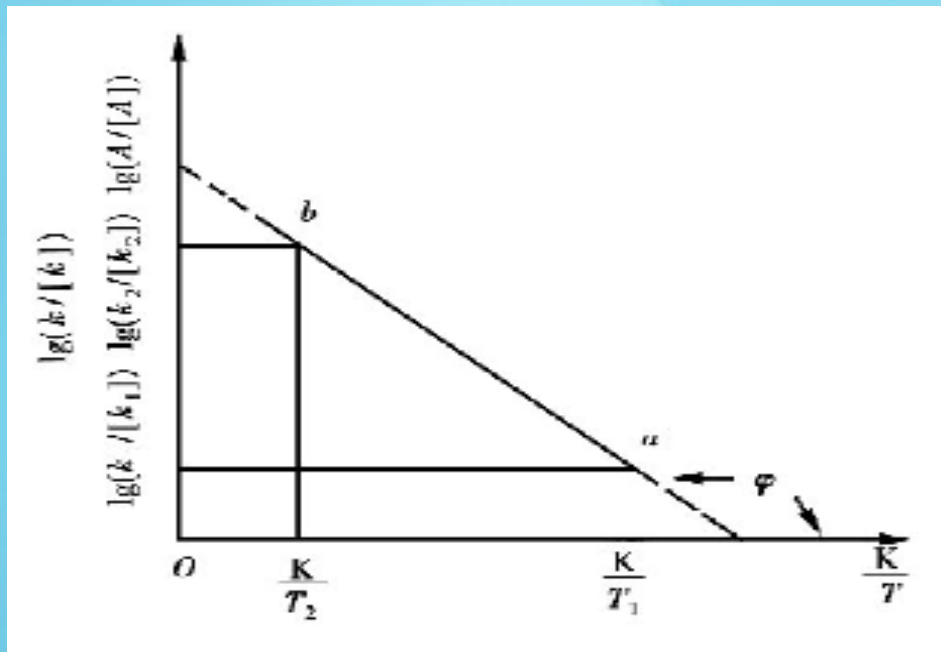
指前因子 A 、活化能 E_a ，在一定温度范围内均为定值。

阿伦尼乌斯公式的应用

- ❖ (1) 给定反应(A 、 E_a 一定), T 越高 k 越大 r 越大
- ❖ (2) T 一定, 若几个反应 A 值相近, 则 E_a 愈大的反应 k 愈小, 即活化能愈大, 反应速度越慢。

阿伦尼乌斯公式的应用

由实验数据以 $\log k$ 对 $1/T$ 作图，应得到一条直线，



$$\ln (k/[k]) = -Ea/RT + \ln (A/[A])$$

由直线的斜率和截距可以求得Ea和A